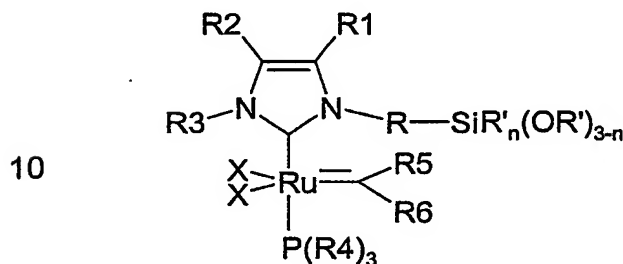
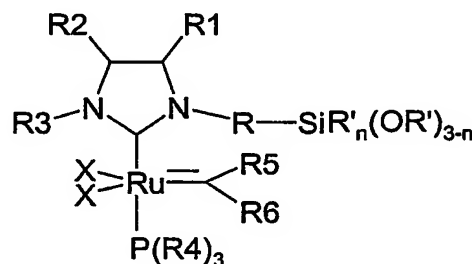


Immobilisierbare Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden

Die Erfindung betrifft immobilisierbare Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden der allgemeinen Formeln (I) und (II),



(I)



(II)

15 die eine $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ tragende Gruppe an einem der beiden Stickstoff-Atome des NHC-Liganden enthalten und deren Verwendung als homogene Katalysatoren in C-C-Kupplungsreaktionen insbesondere der Olefin-Metathese. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Verbindungen als Ausgangsstoffe zur Herstellung der analogen immobilisierten Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden.

1. Stand der Technik und Aufgabe der Erfindung

25 Beispiele von Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden sind beispielsweise in WO 00/15339, WO 00/71554, WO 99/51344, EP 0721953 und z.B. in *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3236; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674; *Organic Letters* **1999**, 1(6), 953 und in *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 49 beschrieben. In den beschriebenen Verbindungen bestehen die Substituenten an den beiden Stickstoffatomen aus reinen Kohlenwasserstoffresten, welche nicht zu einer Immobilisierung des Ruthenium-Katalysators auf einen Träger befähigt sind; sie werden als homogene Katalysatoren eingesetzt. Da die Abtrennung der homogenen Katalysatoren von den Reaktionsprodukten ein kostenintensiver und aufwendiger Vorgang ist, ist es von großem Vorteil, homogene Katalysatoren, die auf einem Träger immobilisiert sind, in den katalytischen Prozessen einzusetzen. Diese immobilisierten Katalysatoren lassen sich sehr einfach

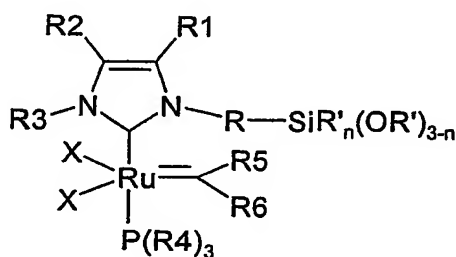
durch Filtration von den Reaktionsprodukten abtrennen. Dies ist insbesondere dann von großem Interesse, wenn der Katalysator sehr teuer ist und damit recycelt und im nächsten katalytischen Prozeß wieder eingesetzt werden soll oder wenn die Reaktionsprodukte des katalytischen Prozesses nicht mit Übergangsmetallen, wie sie in den Komplexverbindungen vorhanden sind, verunreinigt sein dürfen. Dies trifft besonders bei Produkten für pharmazeutische Anwendungen zu. Eine Immobilisierung von Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Liganden auf organische Träger wie Polystyrol ist in *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062 beschrieben. Jedoch haben organische Trägermaterialien im Vergleich zu den sehr robusten anorganischen Trägermaterialien viele Nachteile wie starkes Quellen oder Schrumpfen in Abhängigkeit von den verwendeten Medien, was die Katalysatoraktivität unvorhersehbar verringern kann. Über eine Immobilisierung dieser Katalysatoren auf anorganische Oxide haben Buchmeiser et al. in *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062, *Designed Monomers and Polymers* **2002**, *5*(2,3), 325 und in *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 712 beschrieben. Die Immobilisierungsmethode ist sehr aufwendig und der Katalysator ist durch ein organisches Copolymer vom anorganischen Oxid getrennt, das heißt er ist letztendlich auf einem organischen Träger immobilisiert. Hoveyda et al. berichten in *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4381 über die Immobilisierung eines Ruthenium-Katalysators mit einem N-heterozyklischen Carben-Liganden auf einem Oxidmaterial mit einem kleineren Linker. Die Verankerung des Katalysators erfolgt dabei aber über den Benzyliden-Liganden. Während der katalytischen Metathesereaktion wird jedoch die Bindung zwischen dem Benzyliden-Liganden und dem Ruthenium-Zentrum gelöst, wodurch der Katalysator vom Träger gelöst wird und in die Reaktionslösung übergeht. Dies führt zu einem hohen Verlust an Katalysator auf dem Träger (hohes Katalysator-Leaching), was eine Wiederverwendung mit ausreichenden Umsätzen unmöglich macht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, auf anorganische Oxide immobilisierbare Ruthenium-Katalysatoren mit N-heterozyklischen Carben-Liganden zugänglich zu machen. Diese Verbindungen sollen sich in einfacher Weise herstellen lassen, sich auf einem anorganischen Träger kovalent anbinden lassen und in ausreichend großer Menge auf der Träger-Oberfläche

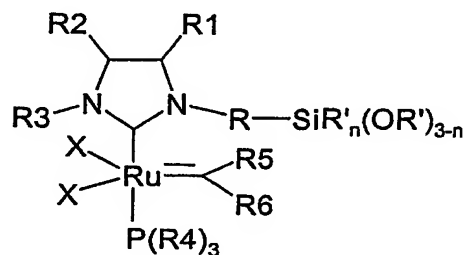
für Anwendungsreaktionen zur Verfügung stehen. Sie sollen fest auf der Oberfläche verankert sein und kein Katalysator-Leaching zeigen.

2. Beschreibung der Erfindung

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II)



(I)



(II)

worin

R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr als 30 C-Atomen mit

A geradkettiger, verzweigter, gesättigter C₁-C₂₀-Alkylrest, Cycloalkyl oder Cycloalkyl über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden mit insgesamt 4 – 30 -C-Atomen, wobei sowohl im Alkyl- als auch im Cycloalkylrest eine CH₂- oder CH-Gruppe durch N, NH, NA, O und/oder S sowie H-Atome durch OA, NA₂ und/oder PA₂ ersetzt sein kann,

Ar ein oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl mit insgesamt nicht mehr als 20 C-Atomen, wobei Substituenten A, Hal, OA, NA₂, PA₂, COOA, COA, CN, CONHA, NO₂, =NH, =O sein können,

Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter oder ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, COOA, COA, CN, CONHA, NA₂, PA₂, NO₂, =NH, =O substituiert sein kann mit

Hal F, Cl, Br oder I,

R' unabhängig von der Stellung im Molekül A, Ar mit 1 - 12 C-Atomen,

- 5 R3 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 6 - 18 C-Atomen,
 worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein
 unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z
 substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter
 oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter
 aromatischer Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter,
 ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder
 mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und
- 10 R1 und R2 unabhängig voneinander H, Z, Hal oder A, Ar, AAr, Het, AHet mit
 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A
 ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substi-
 tuiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein-
 oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter aromatischer
 Kohlenwasserstoff
- 15 R4 A, Ar, AAr mit 1 – 30 C-Atomen
 R5, R6 unabhängig voneinander H, A oder Ar, wobei H-Atome in A
 oder Ar durch Alkenyl- oder Alkinyreste substituiert sein können, mit
 nicht mehr als 30 C-Atomen,
 mit
- 20 Hal F, Cl, Br oder I,
 Z unabhängig von der Position in R1, R2 und R3 N-, P-, O-
 oder S-Atome aufweisende funktionelle Gruppen, A oder Ar,
 und
- 25 X gleich oder verschieden voneinander anionische Liganden,
 welche jeweils eine Ligandenbindung zu Ru ausbilden
 und
- n 0, 1, 2
 bedeuten.
- 30 Weiterhin sind auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II)
 Gegenstand der vorliegenden Erfindung, worin R, R', R1, R2, R3, R4, R5 und
 R6 sowie Z, X und n die in den Ansprüchen 2 bis 6 gegebenen Bedeutungen
 haben.
- 35 Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch
 Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bzw. (III) mit der Bedeutung

- {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 5 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 10 {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 15 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 20 {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 25 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 30 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 35 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
5 {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
10 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
15 {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
20 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
25 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
30 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
35

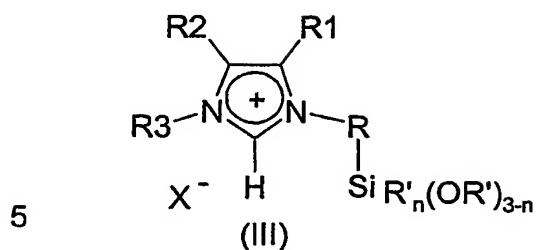
- {1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
5 {1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
sowie
{1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
10 {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
15 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
20 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
25 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
30 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
35 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
5 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
10 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
15 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
20 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
25 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
30 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
35 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

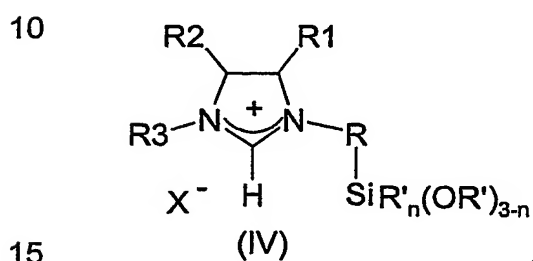
- {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 5 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 10 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh.
 15 {1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 20 {1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh.

Weitere Beispiele sind alle hier genannten Verbindungen mit einer PPh₃-Gruppe anstelle der P(Cy)₃-Gruppe. Davon wiederum sind weitere Beispiele
 25 alle Verbindungen mit 2 Br-Liganden anstelle der 2 Cl-Liganden. Davon wiederum sind weitere Beispiele alle Verbindungen mit =C(H)C=CMe₂ anstelle von =CHPh.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist insbesondere ein Verfahren zur
 30 Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), in dem ein Alkoxysilyl-funktionalisierte Imidazoliumsalz der allgemeinen Formel (III)



bzw. ein Alkoxysilyl-funktionalisiertes 4,5-Dihydroimidazolium-Salz der allgemeinen Formel (VI)



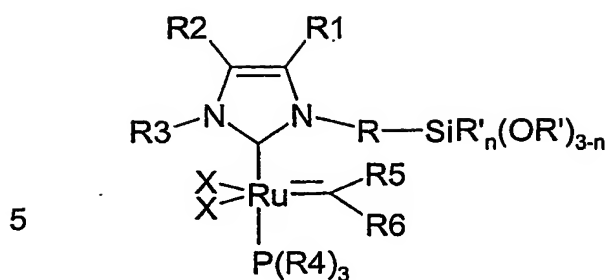
worin R, R', R1, R2 und R3 die in den vorhergehenden Ansprüchen gegebenen Bedeutungen annehmen können und X⁻ ein Anion aus der Gruppe F⁻, Cl⁻, Br⁻ und J⁻ sein kann,

20 entweder direkt zu einer Verbindung der allgemeinen Formeln (I) oder (II)

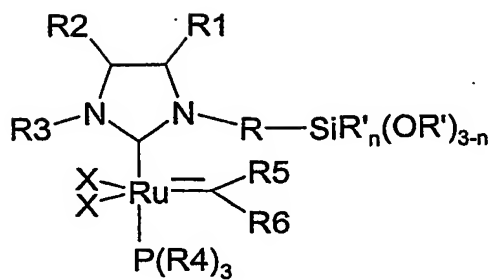
25

30

35

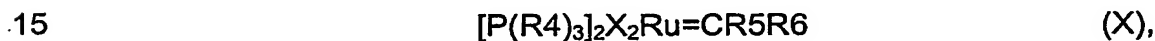


(I)



(II)

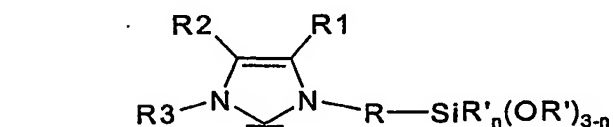
umgesetzt wird, indem die Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) mit einer zur Deprotonierung befähigten Base ausgewählt aus der Gruppe der Metallalkoholate (MOR), der Metallhydride (MH), Metallamide (MNH₂) und/oder Ammoniak in Gegenwart einer Verbindung der allgemeinen Formel (X)



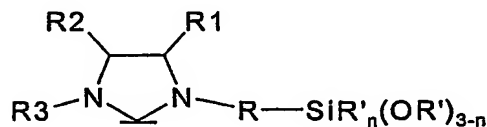
worin R₄, R₅, R₆ und X die oben gegebenen Bedeutungen haben, in einem wasserfreien, inerten, aprotischen, organischen Lösungsmittel umgesetzt werden,

20 oder

in welchem die Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV), gegebenenfalls nach vorheriger Aufreinigung, mit einer Base ausgewählt aus der Gruppe der Metallalkoholate (MOR), Metallhydride (MH), Metallamide (MNH₂), und/oder Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel zu Carbenen der allgemeinen Formeln (V) bzw. (VI),

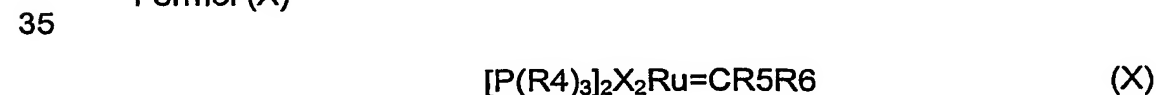


(V)



(VI)

umgesetzt werden und anschließend in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel mit Verbindungen der allgemeinen Formel (X)



unter Schutzgasatmosphäre zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) oder (II) umgesetzt werden.

5 Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV), die eingesetzte Base und die Rutheniumverbindung der allgemeinen Formel (X) werden in diesem Verfahren in einem stöchiometrischen Verhältnis im Bereich von 1 : 1 : 1 bis 1 : 1,5 : 1,5 eingesetzt werden, wobei das Verhältnis der eingesetzten Base zur Rutheniumverbindung voneinander unabhängig ist.

10

Bevorzugt wird für die Umsetzung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV) zu Rutheniumverbindungen der allgemeinen Formeln (I) oder (II) Kalium-t-Butylat $\text{KO}^t\text{Butylat}$ oder Kaliumhydrid KH als Base eingesetzt. Als Lösungsmittel für diese Reaktion können erfindungsgemäß Kohlenwasserstoffe oder Ether verwendet werden. Bevorzugt wird für diese ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan, Okтан, Dekan, Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran oder deren Gemische verwendet.

15

Erfindungsgemäß erfolgt die Reaktion der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) mit einer Rutheniumverbindung der allgemeinen Formel (X) innerhalb von 30 Minuten bis zwei Tagen bei einer Temperatur im Bereich zwischen -78 bis $+150^\circ\text{C}$, wobei als Schutzgas Stickstoff oder Argon dient.

20

Die Durchführung des erfindungsgemäßen alternativen Herstellungsverfahrens der Rutheniumverbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) aus Carbenen der allgemeinen Formel (V) bzw. (VI) erfolgt üblicherweise in einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan, Okтан, Dekan, Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran, wobei die Carbene der allgemeinen Formeln (V) bzw. (VI) in einem stöchiometrischen Verhältnis zu den Rutheniumverbindungen der allgemeinen Formel (X) im Bereich zwischen 1 : 1 bis 1 : 1,5 eingesetzt werden und die Reaktion innerhalb von 30 Minuten bis zwei Tagen bei einer Temperatur in einem Bereich von -78 bis $+100^\circ\text{C}$ erfolgt.

25

30

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als

Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Synthese.

Erfindungsgemäß lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Ausgangsstoffe zur Herstellung von immobilisierten Katalysatoren für organische und metallorganische Synthesen verwenden.

5 Insbesondere sind die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysatoren in C-C-Kupplungsreaktionen, Hydrierungen, Isomerisierungen, Silylierungen und Hydroformylierungen einsetzbar oder als Katalysatoren in Olefinmetathesereaktionen wie der Kreuzmetathese (CM), Ringschlussmetathese (RCM), Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP), azyklische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET) und En-In-Metathese.

3. Ausführliche Beschreibung der Erfindung

15 Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) stellen Ruthenium-Verbindungen dar, in denen das Rutheniumatom in der Oxidationsstufe 2 vorliegt, an das ein neutraler N-Heterozyklischer-Carben-Ligand, ein neutraler Phosphan-Ligand, ein neutraler Alkyliden-Ligand und zwei einfach geladene Anionen als Liganden gebunden sind. N-Heterozyklische-
20 Carben-Liganden stehen für 1,3-disubstituierte Imidazol-2-ylidene und 1,3-disubstituierte Imidazolin-2-ylidene, die sich vom Imidazol bzw. 4,5-Dihydroimidazol als Grundkörper ableiten. In beiden Ligandtypen ist das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Stickstoffatomen des Heterozyklus ein Carben-Kohlenstoffatom, welches mittels des freien Elektronenpaares
25 koordinativ an das Rutheniumatom gebunden ist. Auch der Alkyliden-Ligand enthält ein Carben-Kohlenstoffatom, welches an das Ruthenium-Zentrum gebunden ist. An mindestens einem der beiden Stickstoff-Atome des NHC-Liganden ist eine $R-SiR'_n(OR')_{n-3}$ Gruppe gebunden, wobei der $Si(OR')_{3-n}$ Baustein zu einer nachfolgenden Reaktion mit einem Metalloxid, welches aktive
30 OH-Gruppen auf der Oberfläche besitzt, befähigt ist.

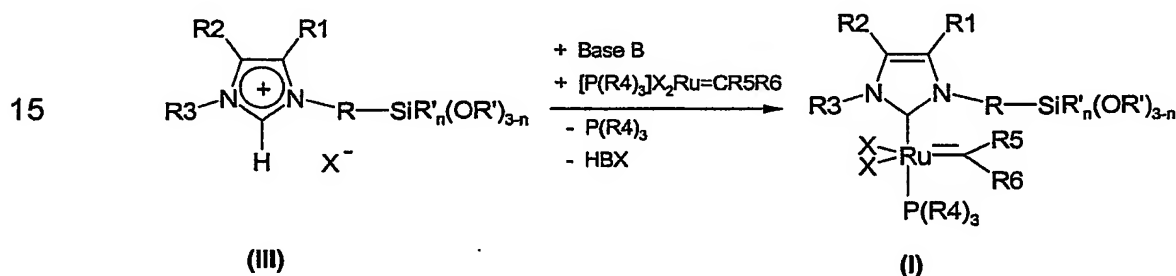
Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen, die im folgenden als Methode A und Methode B bezeichnet werden.

35

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) kann nach Methode A durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (III) bzw. (IV) gemäß der Reaktionsgleichungen Gl. 1 bzw. Gl. 2 mit einer zur Deprotonierung von (I) bzw. (II) befähigten Base wie z.B. Metallalkoholate, MOR, Metallhydride, MH, Metallamide, MNH₂ oder Ammoniak und [P(R4)₃]₂X₂Ru=CR5R6 in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln erfolgen. Nach Abtrennung der Nebenprodukte lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erhalten.

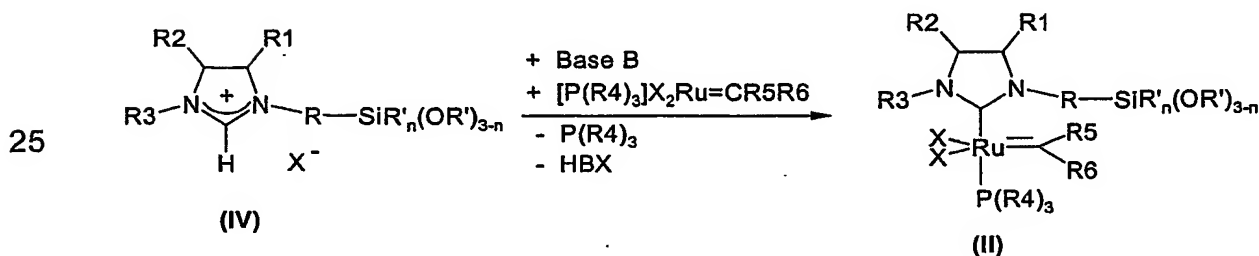
10 Methode A

Gl. 1



20

Gl. 2

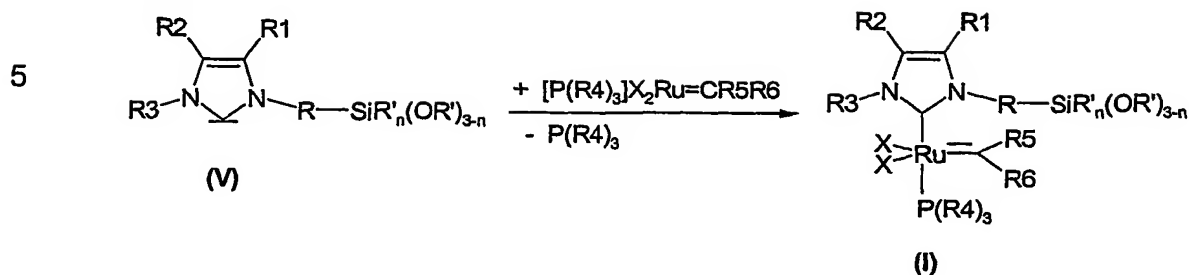


30 Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) kann nach Methode B auch durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (V) bzw. (VI) analog der Reaktionsgleichungen Gl. 3 und Gl. 4 mit [P(R4)₃]₂X₂Ru=CR5R6 in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln erfolgen. Nach Abtrennung der Nebenprodukte lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) erhalten.

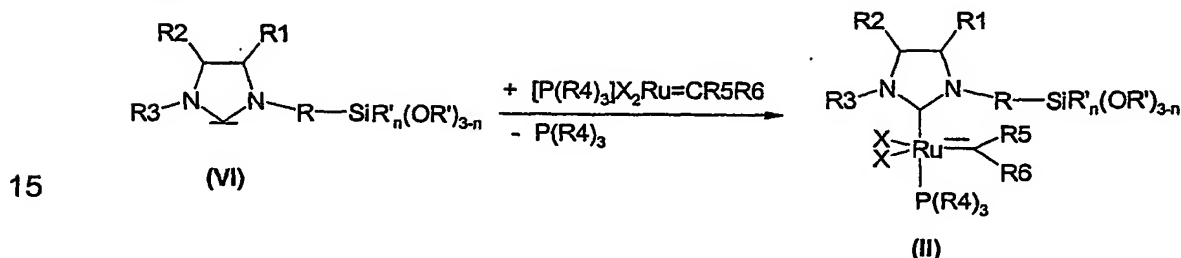
35

Methode B

Gl. 3



Gl. 4



Auch im Fall der Methode B erfolgt die Umsetzung unter Schutzgasatmosphäre. Auch hier sind Stickstoff und Argon als Schutzgase bevorzugt. Die Edukte können zur Durchführung der Reaktion in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln gelöst oder suspendiert werden.

Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Synthese. Des weiteren dienen sie als Ausgangsstoffe zur Herstellung von immobilisierten Katalysatoren, die wiederum in der organischen und metallorganischen Synthese einsetzbar sind. Insbesondere können sie als Katalysatoren in C-C-Kupplungsreaktionen, Hydrierungen und Hydroformylierung verwendet werden.

Die Vorteile der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) im Vergleich zum Stand der Technik sind: die Verbindungen sind durch die vorhandene $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ -Gruppe kovalent auf einem Träger immobilisierbar. Damit sind sie in Anwendungsreaktionen von den Reaktionslösungen bzw.

Reaktionsprodukten sehr einfach abtrennbar. Damit können die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) recycelt und erneut in katalytischen

Reaktionen als Katalysator eingesetzt werden. Dies führt zur Einsparung von Prozesskosten in allen Anwendungsreaktionen insbesondere in katalytischen Reaktionen unter Verwendung teurer Übergangsmetallkatalysatoren. Da die zur Immobilisierung befähigte $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ -Gruppe an dem N-Heterozyklischen-Carben-Liganden gebunden ist und dieser fester an das Ruthenium-Atom gebunden ist als die $\text{P(R}_4)_3$ -Gruppe, ist sichergestellt, dass erstmals immobilisierte Ruthenium-Katalysatoren zugänglich sind, die kein Katalysator-Leaching aufweisen. Während der katalytischen Reaktion dissoziiert der schwächer gebundene Phosphan-Ligand vom katalytisch aktiven Ruthenium-Zentrum in die Lösung, so daß während der gesamten Katalyse die katalytisch aktive Spezies an dem Träger gebunden bleibt und somit kein Katalysatorverlust durch Leaching auftreten kann. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind sehr einfach und in quantitativen Ausbeuten zugänglich.

R' in der $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ -Einheit ist ein Kohlenwasserstoff-Rest, wobei $n = 0, 1$ oder 2 sein kann, bevorzugt 0 und 1 und ganz bevorzugt 0 . Dieser Kohlenwasserstoffrest R' kann unabhängig von der Stellung im Molekül unterschiedliche Bedeutungen annehmen und geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), aromatisch (Ar) oder alkylaromatisch (AAr, AarA), gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein.

A und Ar können dabei alle im folgenden gegebenen Bedeutungen annehmen.

Bevorzugt ist R' ein geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter, oder zyklischer gesättigter oder ein- oder mehrfach ungesättigter, Alkyl-Rest mit $1 - 12$ C-Atomen. Besonders bevorzugt ist R' ein geradkettiger oder verzweigter gesättigter Alkylrest mit $1 - 7$ C-Atomen, also eine Untergruppe aus der Alkylgruppe A, die im folgenden noch näher definiert wird.

R' kann also bevorzugt die Bedeutungen

Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1-Ethylpropyl ($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), Hexyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl ($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder

3,3-Dimethylbutyl ($-C_6H_{12}-$), 1- oder 2-Ethylbutyl ($-C_6H_{12}-$),
 1-Ethyl-1-methylpropyl ($-C_6H_{12}-$), 1-Ethyl-2-methylpropyl ($-C_6H_{12}-$),
 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl ($-C_6H_{12}-$), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl
 oder Dodecyl annehmen.

5

Ganz besonders bevorzugt ist R' ein C_1 - C_4 -Alkylrest aus der Gruppe Methyl,
 Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und tert.-Butyl.

In $SiR'_n(OR')_{n-3}$ kann R' aber auch

10

Alkenyl Vinyl, Propenyl, 1,2-Propadienyl, Butenyl, Butadienyl, Pentenyl,
 1,2-, 1,4-, 1,3-Pentadienyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, Hexenyl, 1,5-
 Hexadienyl, 2-Methyl-1,3-butadienyl, 2,3-Dimethyl-1,3-butadienyl,
 Isopentenyl,

15

Cycloalkenyl Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl
 und Methylcyclopentadienyl
 und

Alkynyl Ethinyl, 1,2-Propinyl, 2-Butinyl, 1,3-Butadiinyl, Pentinyl oder
 Hexinyl
 bedeuten.

20

Je größer die Zahl der Alkoxy-Reste in der $SiR'_n(OR')_{3-n}$ -Gruppe ist und damit je
 kleiner n ist, desto größer kann die Anzahl der kovalenten Bindungen zwischen
 dem Metalloxid und den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II)
 nach der Immobilisierung sein.

25

Die $SiR'_n(OR')_{3-n}$ Gruppe ist über einen Kohlenwasserstoffrest R mit dem
 Stickstoff-Atom des Heterozyklus verbunden.

Der Kohlenwasserstoffrest R ist bevorzugt ein Rest mit 1 – 30 C-Atomen.

30

Dieser Kohlenwasserstoffrest kann geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt,
 gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), oder aromatisch (Ar),
 heterozyklisch oder heteroaromatisch (Het) und gegebenenfalls ein- oder
 mehrfach substituiert sein.

35

Der Kohlenwasserstoffrest R kann ein Rest A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, A-Het,
 A-Het-A sein, wobei jeweils die Gruppen A, Ar und Het die im folgenden

gegebenen Bedeutungen annehmen können. Bevorzugt ist R ein Rest A, Ar, A-Ar, A-Ar-A mit nicht mehr als 20 C-Atomen.

5 A geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter oder zyklischer Alkylrest A mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, oder 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 C-Atomen.

10 A ist bevorzugt ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter C₁-C₁₂-Alkylrest, oder ein Cycloalkyl mit 3 – 10 C-Atomen oder eine über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebundenes C₄-C₂₀-Cycloalkyl.

15 Alkylen hat die gleichen Bedeutungen wie für A angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom Alkyl zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

20 A ist beispielsweise eine Alkylengruppe ausgewählt aus der Gruppe Methylene (-CH₂-), Ethyl (-C₂H₄-), Propyl (-C₃H₆-), Isopropyl (-C₃H₆-), Butyl (-C₄H₈-), Isobutyl (-C₄H₈-), sek.-Butyl (-C₄H₈-) oder tert.-Butyl (-C₄H₈-), ferner auch Pentyl (-C₅H₁₀-), 1-, 2- oder 3-Methylbutyl (-C₅H₁₀-), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl (-C₅H₁₀-), 1-Ethylpropyl (-C₅H₁₀-), Hexyl (-C₆H₁₂-), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl (-C₆H₁₂-), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1- oder 2-Ethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1-Ethyl-1-methylpropyl (-C₆H₁₂-), 1-Ethyl-2-methylpropyl (-C₆H₁₂-), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl (-C₆H₁₂-), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl sein.

30 A kann auch eine Cycloalkylengruppe mit 3 – 30 C-Atomen sein, vorzugsweise C₃-C₉-Cycloalkylen. Hierin kann Cycloalkyl gesättigt, ungesättigt, gegebenenfalls über eine oder zwei Alkylgruppen im Molekül an den Imidazolstickstoff und die SiR'_n(OR')_{n-3}-Gruppe gebunden sein. Auch kann bzw. können ein oder mehrere H-Atome(e) durch andere Substituenten in der Cycloalkylengruppe ersetzt sein.

35 Cycloalkyl bedeutet vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl, 3-

Menthyl oder Campher-10-yl (bicyclisches Terpen), Dekalin, Bicyclo-heptan, wobei diese Gruppen über ein oder zwei Alkylgruppen im Molekül an den Imidazolstickstoff und die $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Gruppe gebunden sein können.

5 In diesem Fall bedeutet Cycloalkyl bevorzugt 1,2-Cyclopropyl, 1,2- oder 1,3-Cyclobutyl, 1,2- oder 1,3-Cyclopentyl, 1,2- , 1,3- oder 1,4-Cyclohexyl, ferner 1,2- , 1,3- oder 1,4-Cycloheptyl. Die genannten Gruppen können aber auch als R_3 in substituierter oder unsubstituierter Form an den zweiten Imidazolstickstoff gebunden sein.

10 A kann auch eine ungesättigte Alkenyl- oder Alkynyl-Gruppe mit 2 – 20 C-Atomen sein, die sowohl an den Imidazol-Stickstoff oder einen Imidazol-Kohlenstoff als auch an die $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{n-3}$ -Gruppe gebunden sein kann.

15 Alkenyl-Gruppen können geradkettig, verzweigte oder zyklische C2-C30-Alkenyle sein, vorzugsweise geradkettige, verzweigte zyklische C2-C9-Alkenyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkenyle aus der Gruppe Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl.

20 Cycloalkenyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C3-C30-Cycloalkenyle sein, vorzugsweise C3-C9-Cycloalkenyle, besonders bevorzugt C3-C6-Cycloalkenyle aus der Gruppe Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl.

25 Alkynyl-Gruppen können geradkettig oder verzweigte C2-C30-Alkinyle sein, vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C2-C9-Alkinyle, besonders bevorzugt geradkettige oder verzweigte C2-C6-Alkinyle aus der Gruppe Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl.

30 Sind Alkenyl, Cycloalkenyl oder Alkynyl Bestandteil des Kohlenwasser-stoffrests R, weisen sie selbstverständlich die gleichen Bedeutungen auf mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom Alkenyl oder vom Alkynyl zum nächsten Bindungsnachbarn im Molekül geknüpft ist.

35 Ar ist ein ein- oder mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 6 – 30 C-Atomen, der ein oder mehrfach substituiert oder unsubstituiert sein kann.

Ar ist bevorzugt ein ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Naphthyl, wobei Substituenten die Bedeutungen von A annehmen können und Ar insgesamt nicht mehr als 20 C-Atome besitzt.

- 5 Arylgruppen können bevorzugt C₆-C₁₀-Aryle sein, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl. Alkylaryle können C₇-C₁₈-Alkylaryle sein, vorzugsweise Toluyl oder Mesityl.

Bevorzugt bedeutet

- 10 Ar substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl, welches durch A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Nitro, Cyan, Formyl, Acetyl, Propionyl, Trifluormethyl, Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Benzyloxy, 15 Sulfonamido, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Methylsulfonamido, Ethylsulfonamido, Propylsulfonamido, Butylsulfonamido, Dimethylsulfonamido, Phenylsulfonamido, Carboxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Aminocarbonyl mono-, di- oder trisubstituiert sein kann, 20 wobei Ar nicht mehr als 20 C-Atome aufweist, wenn es durch A substituiert ist und/oder an A gebunden ist.

Vorzugsweise bedeutet

- 25 Ar unsubstituiertes, ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, und im einzelnen bevorzugt Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl 30 o-, m- oder p-Cyanphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Methylthiophenyl, o-, m- oder p-Methylsulfinylphenyl, o-, m- oder p-Methylsulfonylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-Methylaminophenyl, o-, m- oder p-Dimethylaminophenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, 35 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl,

2-Chlor-3-methyl-, 2-Chlor-4-methyl-, 2-Chlor-5-methyl-, 2-Chlor-6-methyl-, 2-Methyl-3-chlor-, 2-Methyl-4-chlor-, 2-Methyl-5-chlor-, 2-Methyl-6-chlor-, 3-Chlor-4-methyl-, 3-Chlor-5-methyl- oder 3-Methyl-4-chlorphenyl, 2-Brom-3-methyl-, 2-Brom-4-methyl-, 2-Brom-5-methyl-, 2-Brom-6-methyl-,
 5 2-Methyl-3-brom-, 2-Methyl-4-brom-, 2-Methyl-5-brom-, 2-Methyl-6-brom-, 3-Brom-4-methyl-, 3-Brom-5-methyl- oder 3-Methyl-4-bromphenyl, 2,4- oder 2,5-Dinitrophenyl, 2,5- oder 3,4-Dimethoxyphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trichlorphenyl, 2,4,6-Tri-tert-Butylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 4-Iodphenyl, 4-Fluor-3-chlorphenyl, 4-Fluor-3,5-dimethylphenyl, 2-Fluor-4-bromphenyl, 2,5-Difluor-4-bromphenyl, 2,4-Dichlor-5-methylphenyl, 3-Brom-6-methoxyphenyl, 3-Chlor-6-methoxyphenyl, 2-Methoxy-5-methylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl,
 10 1,3-Benzodioxol-5-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, Benzothiadiazol-5-yl oder Benzoxadiazol-5-yl,
 15 Naphthyl.

Arylen hat die gleichen Bedeutungen wie für Ar angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom aromatischen System zum nächsten
 20 Bindungsnachbarn geknüpft ist.

Im einzelnen kann die mit Het bezeichnete Gruppe folgende Bedeutungen annehmen:

25 Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, COA, OH, CN, CONHA, NO₂, =NH, =O substituiert sein kann, mit Hal F, Cl, Br oder I.

30 Bevorzugt bedeutet

Het unsubstituiertes oder ein- oder zweifach durch Hal und/oder A substituiertes Chromen-2-on-yl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Piperidinyll, 1-Methyl-piperidinyll, Indolyl, Thiopenyl, Furyl, Imidazolyl,
 35 Pyrazolyl Oxazolyl, Isoxazolyl Thiazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl, Thienyl, Tetrazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Thiopyranyl, Pyridazinyll, Pyrazyl,

Benzofuryl, Benzothienyl, Indolyl, [2,1,3]-Benzothiadiazolyl,
 Benzimidazolyl, Benzopyrazolyl, Benzoxazolyl, Benzisoxazolyl,
 Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Benz-2,1,3-oxadiazolyl, Chinolyl,
 Isochinolyl, Cinnolinyll,

5 wobei Substituenten A, OA, CO-AOH, COOH, COOA, Fluor, Chlor, Brom, Iod sein können

10 Het besonders bevorzugt 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2, 4- oder 5-Imidazolyl, 1-, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isotiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 1-Methyl-piperidin-4-yl oder Piperidin-4-yl, 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -3- oder 5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4-H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5- 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothienyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyll, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-, Chinazolinyl, 4- oder 5-Isoindolyl, 5- oder 6-Chinoxalinyll, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8-2H-Benzo[1,4]oxazinyl, weiter bevorzugt 1,3-Benzodioxol-5-yl, 1,4-Benzodioxan-6-yl, 2,1,3-Benzothiadiazol-4- oder -5-yl, 2,1,3-Benzoxadiazol-5-yl oder Chromenyl.

30 Die heterocyclischen Reste können auch teilweise oder vollständig hydriert sein und die folgenden Bedeutungen annehmen:

35 Het 2,3-Dihydro-2-, -3-, -4- oder -5-furyl, 2,5-Dihydro-2-, -3-, -4- oder 5-furyl, Tetrahydro-2- oder -3-furyl, 1,3-Dioxolan-4-yl, Tetrahydro-2- oder -3-thienyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrrolyl, 2,5-Dihydro-1-, -2-, -3-,

-4- oder -5-pyrrolyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyl, Tetrahydro-1-, -2- oder -4-imidazolyl, 2,3-Dihydro-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-pyrazolyl, Tetrahydro-1-, -3- oder -4-pyrazolyl, 1,4-Dihydro-1-, -2-, -3- oder -4-pyridyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5- oder -6-pyridyl, 1-, 2-, 3- oder 4-Piperidinyl, 2-, 3- oder 4-Morpholinyl, Tetrahydro-2-, -3- oder -4-pyranyl, 1,4-Dioxanyl, 1,3-Dioxan-2-, -4- oder -5-yl, Hexahydro-1-, -3- oder -4-pyridazinyl, Hexahydro-1-, -2-, -4- oder -5-pyrimidinyl, 1-, 2- oder 3-Piperazinyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-chinolyl, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-isochinolyl, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- oder 8- 3,4-Dihydro-2H-benzo[1,4]oxazinyl, weiter bevorzugt 2,3-Methylendioxyphenyl, 3,4-Methylendioxyphenyl, 2,3-Ethylendioxyphenyl, 3,4-Ethylendioxyphenyl, 3,4-(Difluormethylendioxy)-phenyl, 2,3-Dihydrobenzofuran-5- oder 6-yl, 2,3-(2-Oxo-methylendioxy)-phenyl oder auch 3,4-Dihydro-2H-1,5-benzodioxepin-6- oder -7-yl, ferner bevorzugt 2,3-Dihydrobenzofuranyl oder 2,3-Dihydro-2-oxo-furanyl.

Heterocycloalkylen bzw. Heterocycloarylen hat die gleichen Bedeutungen wie für Het angegeben, mit der Maßgabe, daß eine weitere Bindung vom heterozyklischen System zum nächsten Bindungsnachbarn geknüpft ist.

Heterocycloalkylen bedeutet vorzugsweise 1,2-, 2,3- oder 1,3-Pyrrolidinyl, 1,2-, 2,4-, 4,5- oder 1,5-Imidazolidinyl, 1,2-, 2,3-, oder 1,3-Pyrazolidinyl, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Oxazolidinyl, 1,2-, 2,3-, 3,4- oder 1,4- Isoxazolidinyl, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Thiazolidinyl, 2,3-, 3,4-, 4,5- oder 2,5-Isotiazolidinyl, 1,2-, 2,3-, 3,4- oder 1,4-Piperidinyl, 1,4- oder 1,2-Piperazinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Tetrahydro-triazol-1,2- oder -1,4-yl, 1,2,4-Tetrahydro-triazol-1,2- oder 3,5-yl, 1,2- oder 2,5-Tetrahydro-tetrazolyl, 1,2,3-Tetrahydro-oxadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,4-Tetrahydro-oxadiazol-2,3-, -3,4- oder -4,5-yl, 1,3,4-Tetrahydro-thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,4-Tetrahydro-thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-2,3-, -3,4-, -4,5- oder -1,5-yl, 2,3- oder 3,4-Morpholinyl, 2,3-, 3,4- oder 2,4-Thiomorpholinyl.

Der Kohlenwasserstoffrest R ist ganz besonders bevorzugt eine Gruppe mit nicht mehr als 20 C-Atomen und nimmt Bedeutungen an, ausgewählt aus

Verbindungen, welche zu den C₁-C₁₂-Alkylenen, C₃-C₁₀-Cycloalkylenen, bzw. über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebundenen

C₄-C₂₀-Cycloalkylenen, C₆-C₁₄-Arylenen oder den C₇-C₂₀-Alkylarylenen zählen und davon insbesondere bevorzugt eine C₁-C₄-Alkylen-Kette aus der Reihe Methylen, Ethylen, Propylen und Butylen bzw. eine C₆-C₈-Arylen-Kette aus der Reihe -C₆H₄- und -C₆H₂Me₂- bzw. eine C₇-C₉-Alkylaryl-Kette aus der Reihe -CH₂C₆H₄-, -CH₂C₆H₂Me₂-, -CH₂C₆H₄CH₂- und -CH₂C₆H₂Me₂CH₂-.

R₃ ist ein Kohlenwasserstoff-Rest, der alle Bedeutungen von A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA annehmen kann, in dem H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können. Dieser Kohlenwasserstoff-Rest kann geradkettig, unverzweigt (linear), verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt, zyklisch (A), oder aromatisch (Ar), heterozyklisch oder heteroaromatisch (Het) und gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein. Insbesondere handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoffrest R₃ um einen Rest, der sich stabilisierend auf die Carbenfunktion der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) auswirkt. H-Atome in R₃ können durch funktionelle Gruppen Z, wie im folgenden definiert, ersetzt sein.

Bevorzugt ist R₃ ein aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer Kohlenwasserstoffrest, und zwar wie oben beschrieben, ein aliphatischer Rest A, ein aromatischer Kohlenwasserstoff Ar aus den oben aufgezählten Gruppen oder ein heterozyklischer Substituent Het wie oben definiert. Ganz bevorzugt ist R₃ ein aliphatischer, d. h. ein geradkettiger, unverzweigter (linearer), verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter, oder ein zyklischer aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 – 18 C-Atomen. Aus dieser Gruppe von Verbindungen erwiesen sich die Reste Phenyl, Toloyl, 2,6-Dimethylphenyl, Mesityl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl oder Cyclohexyl als besonders geeignet und führten zu besonders vorteilhaften Eigenschaften der hergestellten Verbindungen.

R₁ und R₂ können unabhängig voneinander H sein oder alle Bedeutungen von Hal, A, Ar und AAr, wie oben angegeben, annehmen, wobei in A und Ar H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können, und Hal F, Cl, Br oder I bedeuten können. Besonders bevorzugt nehmen R₁ und R₂ die Bedeutungen von R₃ an oder bedeuten H, Cl oder Br. Insbesondere bevorzugt bedeuten R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, Cl, Br, geradkettiger, verzweigter,

gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C₁-C₇-Alkylrest, wobei im Alkylrest ein oder mehrere H durch Z ersetzt sein können.

5 Wie bereits beschrieben können in allen Kohlenwasserstoff-Resten R, R₁, R₂ und R₃, insbesondere aber in R₃, H-Atome durch funktionelle Gruppen Z ersetzt sein und N-, P-, O- oder S-Atome tragen. Es können Gruppen sein, die eine oder mehrere Alkohol-, Aldehyd-, Carbonsäure-, Amin-, Amid-, Imid-,
10 Phosphin-, Ether- oder Thioether-Funktion besitzen, d. h. sie können u. a. Reste mit den Bedeutungen OA, NHA, NAA', PAA', CN, NO₂, SA, SOA, SO₂A, oder SO₂Ar sein, wobei A, A' und A'' unabhängig voneinander die Bedeutungen von A gemäß der gegebenen Definition annehmen können. Sie können Gruppen sein, die eine oder mehrere Alkohol- (OA), Aldehyd-, Carbonsäure-,
15 Amin-, Amid-, Imid-, Phosphin-, Ether- oder Thioether-Funktionen besitzen. Bevorzugt hat eine Gruppe Z die Bedeutung OA, NHA, NAA' und PAA'.

15 R₁ und R₂ können daher z.B. auch SO₃H, F, Cl, ein Hydroxyl, Alkanoyl- oder Cycloalkanoyl-Rest sein.

R₁, R₂ oder R₂ können Methoxy, Ethoxy, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl,
20 Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl oder Octadecanoyl bedeuten.

R₁, R₂ und R₃ können auch Acylreste sein. Vorzugsweise können R₁, R₂, und R₃ Acylreste mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10 C-Atomen sein und z.B.

25 Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Trifluoracetyl oder Benzoyl oder Naphthoyl bedeuten. Weiterhin können R₁, R₂, und R₃ Amino, Methylamino, Dimethylamino, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Phenylsulfonyl-Gruppen sein.

30 Es können auch in den Resten R₁, R₂ und R₃ in Alkyl, Alkylen, Cycloalkyl, Cycloalkylen, Alkanoyl und Cycloalkanoyl jeweils eine, zwei- oder drei Methylengruppen durch N, O und/oder S ersetzt sein.

35 Eine Kohlenwasserstoff-Gruppe in R₁, R₂ und R₃ kann also die Bedeutungen von A, Ar oder AAr annehmen und eine Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder

Alkynylgruppe wie oben definiert sein, worin ein oder mehrere H-Atome durch oben genannte funktionelle Gruppen Z ersetzt sein können.

5 R4 kann unabhängig voneinander A, Ar oder AAr, wie oben definiert, bedeuten und insbesondere eine Alkyl-, Cycloalkyl oder Aryl-Gruppe mit bis zu 10 C-
Atomen sein. Bevorzugt ist R4 ein C₁-C₆-Alkyl, ein C₅-C₈-Cycloalkyl oder ein C₆-C₁₀-Aryl und kann bevorzugt die Bedeutungen
Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2-
oder 3-Methylbutyl (-C₅H₁₀-), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl (-C₅H₁₀-), 1-
10 Ethylpropyl (-C₅H₁₀-), Hexyl (-C₆H₁₂-), 1-, 2-, 3- oder
4-Methylpentyl (-C₆H₁₂-), 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder
3,3-Dimethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1- oder 2-Ethylbutyl (-C₆H₁₂-),
1-Ethyl-1-methylpropyl (-C₆H₁₂-), 1-Ethyl-2-methylpropyl (-C₆H₁₂-),
1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl (-C₆H₁₂-), Cyclopentyl, Cyclohexyl,
15 Methylcyclopentyl, Cycloheptyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl, Phenyl, o-, m-
oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder
p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl
Naphthyl, haben, Ganz bevorzugt bedeutet R4 Cyclohexyl, Cyclopentyl,
Isopropyl und Phenyl.

20 R5 und R6 können unabhängig voneinander H, A oder Ar sein, wobei H-Atome
in A oder Ar durch Alkenyl- oder Alkynylreste substituiert sein können, mit nicht
mehr als 30 C-Atomen. R5 und R6 können daher unabhängig voneinander H,
Alkyl-, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 30 C-Atomen sein.
25 Bevorzugt sind R5 und R6 H, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₂-C₁₀-Alkenyl und C₂-
C₈-Alkynyl. Bevorzugt können R5 und R6 also die Bedeutungen Methyl, Ethyl,
Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2- oder 3-
Methylbutyl (-C₅H₁₀-), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl (-C₅H₁₀-), 1-
Ethylpropyl (-C₅H₁₀-), Hexyl (-C₆H₁₂-), 1-, 2-, 3- oder 4-Methylpentyl (-C₆H₁₂-),
30 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1- oder 2-
Ethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1-Ethyl-1-methylpropyl (-C₆H₁₂-), 1-Ethyl-2-methylpropyl (-
C₆H₁₂-), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl (-C₆H₁₂-), Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl,
Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl, Cyclopentadienyl und
Methylcyclopentadienyl, Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl,
35 o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-
Butylphenyl, Naphthyl, Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, Ethinyl,

Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl annehmen. Ganz bevorzugt bedeuten R5 und R6 H, Methyl, Phenyl und C2-C8-Alkenyle wie z.B. Vinyl, $-\text{C}=\text{CMe}_2$ oder $-\text{C}=\text{CPh}_2$.

5 X ist jeweils ein einwertiges Anion, das zum Ladungsausgleich als Ligand an ein zweifach positiv geladenes Ruthenium-Zentralatom gebunden ist. Je nach Elektronegativität des Anions X kann diese Bindung eine koordinative Bindung, die durch freie Elektronenpaare des Anions ausgebildet wird, oder eine
10 ionische Bindung sein.

10

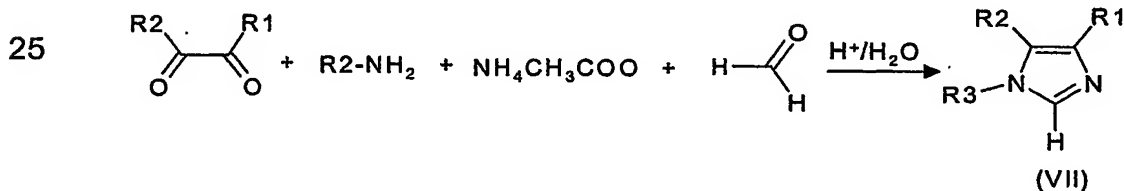
Die beiden in den Verbindungen (I) und (II) enthaltenen Anionen X können unabhängig voneinander Halogenid (Hal) aus der Gruppe Br^- , Cl^- , J^- und F^- , Pseudohalogenid wie Cyanid (CN^-) und Thiocyanat (SCN^-), Alkoxid, Aryloxid, Alkyl, Aryl, Carboxyl usw. sein. Bevorzugt ist X Halogenid, ganz bevorzugt Cl oder Br.
15

15

Die Imidazol-Grundkörper der für die Synthese der als Edukte benötigten substituierten Imidazole für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich analog der in der Patentschrift US-A-6,177,575
20 beschriebenen Synthesemethode gemäß der folgenden allgemeinen Reaktionsgleichung herstellen:

20

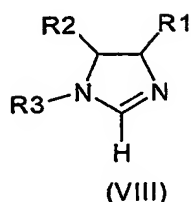
Gl. 5



30

Die Synthese des Grundkörpers (VIII) der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) (substituiertes 4,5-Dihydroimidazol) kann nach Methoden erfolgen, welche in Tetrahedron Lett. **1980**, 21, 885, Chem. Ber. **1965**, 98, 1342 und in DE-A-11 89 998 beschrieben sind.
35

35



5

10

Die Herstellung der am zweiten Stickstoffatom des Imidazolrings durch Silylgruppen substituierten Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV) kann in einfacher Weise durch Umsetzung von substituiertem Imidazol der allgemeinen Formel (VII) bzw. substituiertem 4,5-Dihydroimidazol der allgemeinen Formel (VIII) mit Chlor-, Brom- oder Iod-haltigen Alkoxysilanen der allgemeinen Formel (IX)

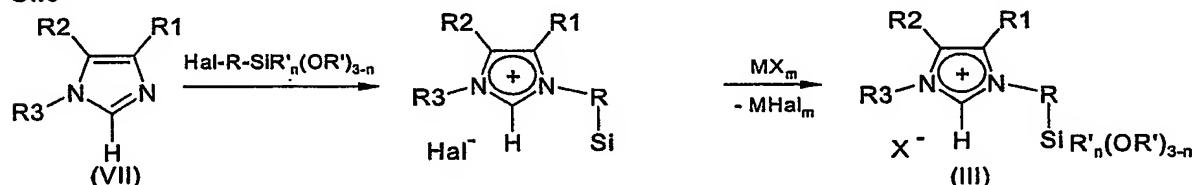


15

ohne Zugabe eines weiteren Lösemittels unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Reaktion in einem inerten aprotischen organischen Lösungsmittel durchzuführen.

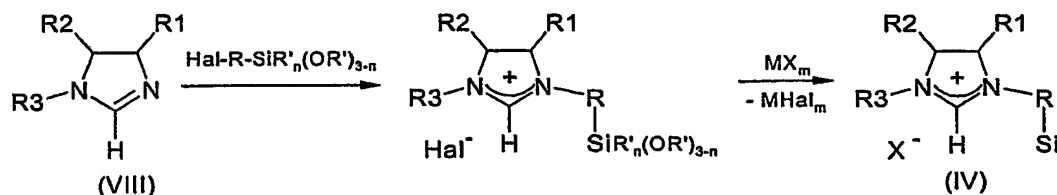
20

Gl. 6



25

Gl. 7



30

35

Je nach Reaktivität des eingesetzten Imidazols der allgemeinen Formeln (VII) oder (VIII) erfolgt die Reaktion unter Einhaltung der Reaktionstemperatur innerhalb kurzer Zeit oder erfordert mehrere Tage. Die Reaktionstemperatur liegt dabei in einem Bereich von 20 bis + 200 °C, vorzugsweise von 20 bis 100 °C und ganz bevorzugt zwischen 60 und 100 °C. Die gebildeten Produkte (III) und (IV) lassen sich nach Beendigung der Reaktion als stabile Substanzen

nach bekannten Methoden rein isolieren und nach Methode A zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) weiterverarbeiten.

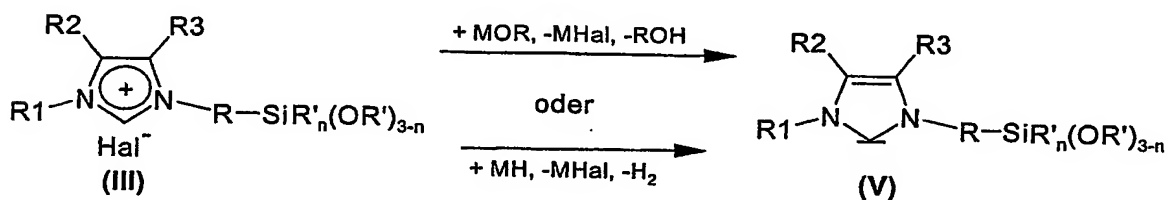
Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (V) und (VI) erfolgt durch Umsetzung (Reaktionsgleichungen Gl. 8 und Gl.9) der Alkoxysilyl-funktionalisierten Imidazoliumsalzen (III) bzw. Alkoxysilyl-funktionalisierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (IV) mit einer geeigneten Base in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre.

5

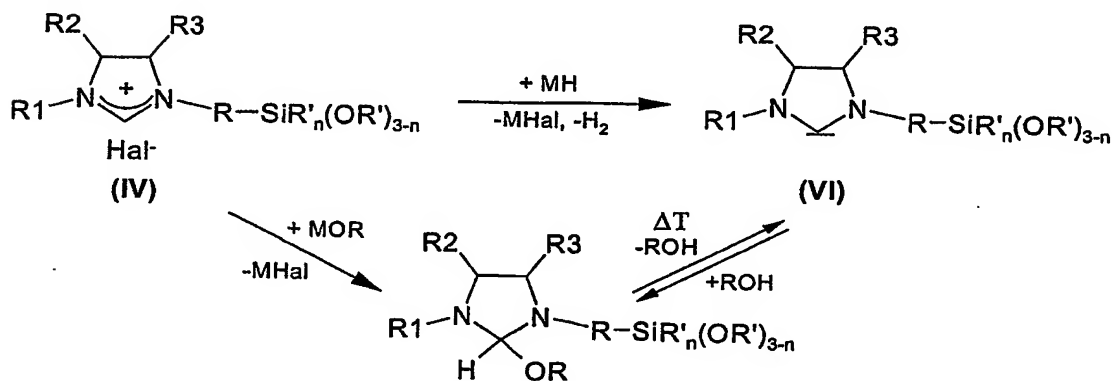
10

15

Gl. 8



Gl. 9



30

Diese Umsetzung kann gegebenenfalls direkt nach der Herstellung der Imidazoliumsalzen (III) bzw. 4,5-Dihydroimidazolium-Salze (IV) ohne vorherige Aufreinigung erfolgen. Für diese Umsetzung geeignete Basen sind Metallalkoholate der allgemeinen Formel MOR oder Basen ausgewählt aus der Gruppe der Metallhydride, MH, Metallamide, MNH₂ und Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel. Bevorzugt wird NH₃/NaH oder ein Metallhydrid MH oder ein Metallalkoholat MOR als Base

35

eingesetzt. In verschiedenen Umsetzungen hat sich Kalium-t-Butylat (KO^tBu) und Kaliumhydrid (KH) als ganz besonders geeignet erwiesen.

Zur Reaktion können alle Reaktionspartner gemeinsam im Reaktionsgefäß eingesetzt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden.

Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln (III) bzw. (IV) können in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. einem Ether vorgelöst bzw. suspendiert sein.

Als Schutzgasatmosphäre können Stickstoff oder Argon dienen. Diese Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -78°C bis $+100^\circ\text{C}$, vorzugsweise von -40°C bis $+60^\circ\text{C}$ während einer Reaktionszeit von 1 Minute bis 6 Stunden erfolgen. Die gebildeten Produkte der allgemeinen Formeln (V) bzw. (VI) können gegebenenfalls nach Abtrennung fester Nebenprodukte und Entfernung der flüchtigen Bestandteile in einfacher Weise durch Extraktion und Kristallisation rein isoliert werden oder direkt nach Methode B zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) oder (II) umgesetzt werden.

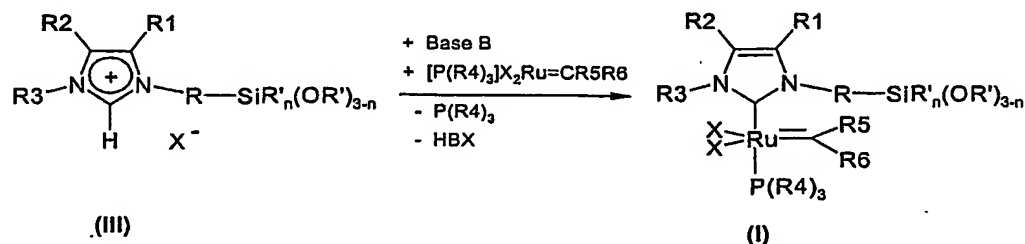
Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) kann zum einen durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (III) bzw. (IV) erfolgen und zwar mit einer zur Deprotonierung von (III) bzw. (IV) befähigten Base wie z.B. Metallalkoholate, MOR, Metallhydride, MH, Metallamide, MNH_2 oder Ammoniak in Gegenwart von einer Rutheniumverbindung der allgemeinen Formel (X)



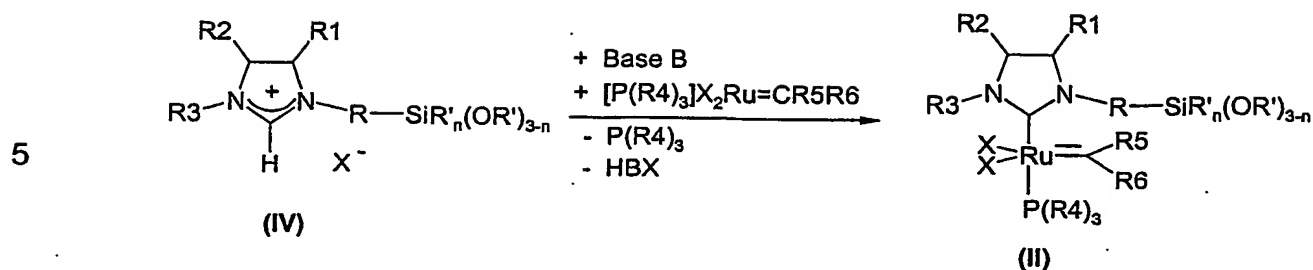
in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln (Methode A).

Methode A

Gl. 1



Gl. 2



10 Vorzugsweise wird als Base Kalium-t-Butylat (KO^tBu) oder Kaliumhydrid (KH) verwendet. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten kann beliebig gewählt werden. Die Ausgangsverbindungen können in einem geeigneten inerten Lösungsmittel vorgelöst bzw. suspendiert werden. Bevorzugt werden reine Kohlenwasserstoffe und zyklische Ether als Lösungsmittel verwendet. Von den reinen Kohlenwasserstoffen werden bevorzugt Pentan, Hexan,

15 Heptan, Oktan, Dekan, Benzol oder Toluol verwendet, ganz bevorzugt Heptan und Toluol. Von den zyklischen Ethern wird bevorzugt Tetrahydrofuran eingesetzt.

20 Als Schutzgasatmosphäre können Stickstoff oder Argon dienen.

Die Zugabe von Kupfer(I)chlorid zur Reaktionslösung (Gl. 1 und 2) als Abfangreagenz für das freiwerdende $\text{P}(\text{R}4)_3$ hat sich als vorteilhaft erwiesen insbesondere zur Erhöhung der Ausbeute der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II).

25 Zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) werden im allgemeinen die verwendete Base und die Ruthenium-Ausgangsverbindung in einem leichten bis deutlichen Überschuss im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV) eingesetzt. Das stöchiometrische Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) bzw. (IV) zur eingesetzten Base und zur Ruthenium-Ausgangsverbindung liegt daher im Bereich zwischen 1 : 1 : 1 bis 1 : 1.5 : 1.5, wobei das stöchiometrische Verhältnis der eingesetzten Base und der Ruthenium-Ausgangsverbindung zueinander unabhängig voneinander sind. Dementsprechend kann das

30 stöchiometrische Verhältnis der Verbindungen (III) bzw. (IV) zur eingesetzten Base im Bereich zwischen 1 : 1 bis 1 : 1.5 liegen und das Verhältnis von Base

35

zu Ruthenium-Ausgangsverbindung bzw. Ruthenium-Ausgangsverbindung zu Base unabhängig davon im Bereich zwischen 1 : 1.5 liegen kann. Folglich sind auch die stöchiometrischen Verhältnisse der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) bzw. (IV) zur eingesetzten Base und zur Ruthenium-

5 Ausgangsverbindung von 1 : 1.5 : 1 oder 1 : 1 : 1.5 als geeignete stöchiometrische Eduktverhältnisse mitumfasst. Vorzugsweise liegt das stöchiometrische Verhältnis in einem Bereich zwischen 1 : 1 : 1 bis 1 : 1.2 : 1.2.

Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -78°C bis $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise von -20°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ erfolgen. Ganz bevorzugt erfolgt die Reaktion in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und 80°C .

10

Die Reaktionsdauer beträgt 30 Minuten bis zwei Tage, vorzugsweise eine Stunde bis 24 Stunden und ganz bevorzugt eine Stunde bis 12 Stunden.

15

Nach erfolgter Reaktion und Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird das Produkt durch Extraktion mit einem unpolaren aprotischen Lösungsmittel abgetrennt, bzw. die Nebenprodukte können auch durch Filtration vom Produkt abgetrennt werden. Die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) lassen sich als Substanzen rein isolieren oder können mittels Kristallisation oder Chromatographie mittels RP-Silica aufgereinigt werden.

20

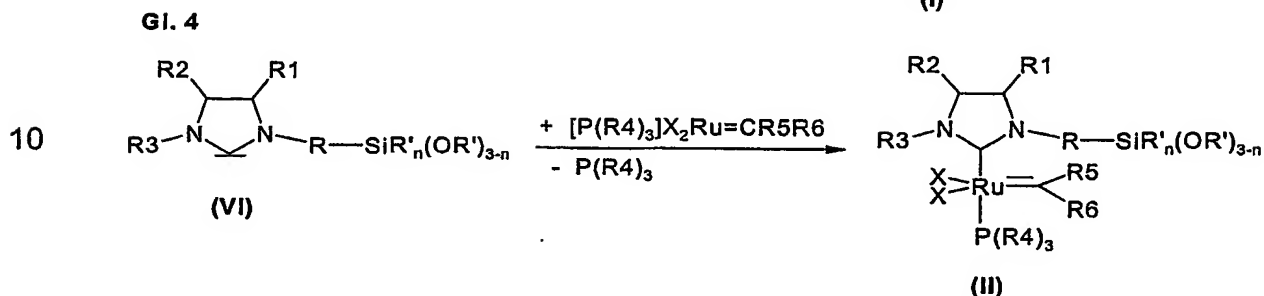
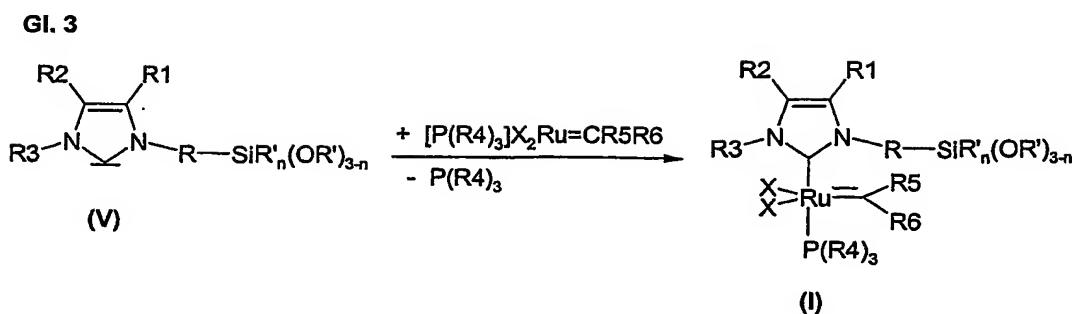
Wie oben bereits erwähnt worden ist, kann die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) auch durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (V) bzw. (VI) mit einer Rutheniumverbindung der allgemeinen Formel (X)

25



worin R_4 , R_5 , R_6 und X die oben gegebenen Bedeutungen haben, in wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmitteln (Methode B) erfolgen.

35 **Methode B**



15 Zur Durchführung der Methode B kann die Zugabe der Komponenten in beliebiger Reihenfolge der erfolgen. Die Ausgangsverbindungen können in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelöst bzw. suspendiert werden. Als Lösungsmittel werden zu diesem Zweck bevorzugt reine Kohlenwasserstoffe und zyklische Ether verwendet. Von den reinen Kohlenwasserstoffen werden bevorzugt Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Benzol oder Toluol
20 verwendet und ganz bevorzugt Heptan und Toluol. Von den zyklischen Ethern wird bevorzugt Tetrahydrofuran eingesetzt.

Als Schutzgasatmosphäre können Stickstoff oder Argon dienen.

25 Die Zugabe von Kupfer(I)chlorid zur Reaktionslösung (Gl. 1 und 2) als Abfangreagenz für das freiwerdende $P(R_4)_3$ hat sich als vorteilhaft erwiesen insbesondere zur Erhöhung der Ausbeute der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II).

30 Zur Durchführung der Reaktion ist es vorteilhaft, die Ruthenium-
Ausgangsverbindung in leichtem stöchiometrischen Überschuss in Bezug auf
die Verbindung der allgemeinen Formel (V) bzw. (VI) einzusetzen. Das
stöchiometrische Verhältnis von der eingesetzten Verbindung der allgemeinen
Formel (V) bzw. (VI) zur Ruthenium-Ausgangsverbindung kann daher im
35 Bereich zwischen 1 : 1 bis 1 : 1.5 liegen , vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 1 .
1.2.

Die Reaktion kann in einem Temperaturbereich von -78°C bis $+100^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden. Vorzugsweise wird in einem Temperaturbereich zwischen -20°C bis $+80^{\circ}\text{C}$ gearbeitet. In den überwiegenden Fällen werden sehr gute Ergebnisse in dem ganz bevorzugten Temperaturbereich zwischen 0°C und 40°C erzielt.

Im allgemeinen beträgt die Reaktionszeit 30 Minuten bis 2 Tage, vorzugsweise eine Stunde bis 24 Stunden. Üblicherweise ist die Reaktion bereits in einer Zeit zwischen einer Stunde bis 12 Stunden abgeschlossen. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum werden die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) durch Kristallisation oder chromatographische Behandlung mittels RP-Silica rein erhalten.

Bevorzugt wird die Herstellungsmethode A, da dies eine Eintopfsynthese ist, die von stabileren Ausgangsstoffen ausgeht und die für die Bildung von (I) und (II) notwendigen Liganden (Verbindungen (V) und (VI)) in-situ hergestellt werden.

Die Durchführung der Umsetzungen nach den Methoden A oder B ist an sich unkritisch. Die Reaktionen können in einfacher Weise in Anlagen durchgeführt werden, in denen alle Teile und Vorrichtungen, die mit den Reaktionspartnern in Kontakt kommen, gegen die eingesetzten Chemikalien inert sind und keine Korrosions- oder Auslaugungserscheinungen zeigen. Entscheidend ist, dass die verwendete Anlage temperierbar ist, eine sichere Zu- und Abführung der Reaktionspartner und Reaktionsprodukte bietet und Möglichkeiten zur intensiven Durchmischung der Reaktionslösung aufweist. Weiterhin sollte die Anlage es ermöglichen, unter Inertgasatmosphäre zu arbeiten bzw. flüchtige Substanzen sicher abzuleiten. Dementsprechend können die Reaktionen auch in einer Glasapparatur, ausgestattet mit Rührer, Zu- und gegebenenfalls Ablauf, mit Rückflußkühler oder Kondensationskühler mit Ablauf, durchgeführt werden, wenn diese Apparatur auch die Möglichkeit zur Überlagerung mit Inertgas bietet. Die Reaktionen können aber auch in einer technischen Anlage durchgeführt werden, die gegebenenfalls aus rostfreiem Stahl und anderen geeigneten inerten Materialien gefertigt ist und die erforderlichen Vorrichtungen

zur Temperierung, Zu- und Abführung der Edukte und Produkte aufweist. Üblicherweise werden die Reaktionen im Batch-Betrieb durchgeführt, insbesondere wenn die Reaktionen langsam erfolgen.

5 Wenn größere Mengen der gewünschten Produkte der allgemeinen Formeln (I) oder (II) hergestellt werden sollen und wenn es sich bei den umzusetzenden Edukten um reaktive Verbindungen handelt, kann es sinnvoll sein, die Reaktionen in einer entsprechenden Anlage durchzuführen, die für den kontinuierlichen Betrieb ausgelegt ist.

10

Verwenden lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Synthese. Des weiteren dienen sie als Ausgangsstoffe zur Herstellung von immobilisierten Katalysatoren, die wiederum in der organischen und metallorganischen
15 Synthese einsetzbar sind. Insbesondere können sie als Katalysatoren in C-C-Kupplungsreaktionen, Hydrierungen, Isomerisierungen, Silylierungen und Hydroformylierung verwendet werden. Besonders geeignet sind die neuen Verbindungen als Katalysatoren für die C-C-Kupplung wie der Olefinmetathese und für Hydrierungsreaktionen. Besonders vorteilhaft sind die neuen
20 Verbindungen in Olefinmetathesereaktionen wie der Kreuzmetathese (CM), Ringschlussmetathese (RCM), Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP), Acyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET) und En-In-Metathese.

25

4. Beispiele

Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese sind jedoch aufgrund der allgemeinen
30 Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese Beispiele zu reduzieren.

35

(A) Herstellung der Katalysatoren

Synthese von {1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh

- 5 In ein Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre 104 mg (0.24 mmol) 1-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazoliumchlorid, 168 mg (0.20 mmol) (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh, 29 mg (0.26 mmol) Kaliumtertiärbutanolat und 5 ml Toluol gegeben und über Nacht bei 25°C gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich von pink zu bordauxrot. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der bordauxrote ölige Rückstand wird in Heptan aufgenommen. Der
10 entstandene Niederschlag wird von der Lösung durch Filtration abgetrennt. Das Lösungsmittel der Lösung wird im Hochvakuum entfernt. Man erhält eine bordauxrote Substanz in 63 % Ausbeute. ³¹P-NMR (Toluol-d₈): δ 34.33. ¹H-NMR (C₆D₆): δ 19.8 (Ru=CH).
- 15 Durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten Kupfer(I)chlorid bezogen auf (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh kann die Ausbeute auf 92 % gesteigert werden.

Synthese von {1-Mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazol-2-yliden}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh

- 20 In einen Schlenk werden unter Argonatmosphäre 104 mg (0.24 mmol) 1-Mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazoliumchlorid, 29 mg (0.26 mmol) Kaliumtertiärbutanolat und 5 ml THF gegeben und 1h bei 25°C gerührt. Die flüchtigen Komponenten werden im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in
25 Heptan aufgenommen. Der entstandene Niederschlag wird von der Lösung durch Filtration entfernt und die Lösung wird über eine Kanüle in ein zweites Schlenkrohr überführt, in dem 168 mg (0.20 mmol) (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh in 5ml Toluol vorgelegt sind. Es wird über Nacht bei 25°C gerührt. Die Farbe der Lösung ändert sich von pink zu heidelbeerrot. Das Lösungsmittel wird im
30 Hochvakuum entfernt. Man erhält eine heidelbeerfarbene Substanz in 47 % Ausbeute. ³¹P (Toluol-d₈): δ 36.8. ¹H-NMR (C₆D₆): δ 19.7 (Ru=CH).

- Durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten Kupfer(I)chlorid bezogen auf (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh kann die Ausbeute auf 92 % gesteigert werden.
- 35

(B) Testung der Katalysatoren in der Olefin-Metathese**Metathese mit $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$**

5

In einen Dreihalskolben werden unter Argonatmosphäre 58.2 mg (0.07 mmol) $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, 1.06 ml (7.05 mmol) 1,7-Octadien und 45 ml CH_2Cl_2 gegeben. Es wird unter Rückfluß erhitzt und jeweils nach 30 min eine Probe für die Gaschromatographie entnommen.

10

GC: Verhältnis 1,7-Octadien:Cyclohexen: 1:379 (30 min), 1:456 (60 min), 1:623 (90 min), 1:693 (120 min), 1:695 (150 min), 1:696 (180 min).

Metathese mit $[1,3\text{-(Bismesityl)imidazol-2-yliden}](\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$

15

In einen Dreihalskolben werden unter Argonatmosphäre 20 mg (0.02 mmol) $[1,3\text{-(Bismesityl)imidazol-2-yliden}](\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, 0.35 ml (2.35 mmol) 1,7-Octadien und 5 ml CH_2Cl_2 gegeben. Es wird unter Rückfluß erhitzt und jeweils nach 30 min eine Probe für die Gaschromatographie entnommen.

20

GC: Verhältnis 1,7-Octadien:Cyclohexen: 1:147 (30 min), 1:185 (60 min), 1:203 (90 min), 1:266 (120 min), 1:304 (150 min), 1:384 (180 min).

25

Metathese mit $\{1\text{-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}\}(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$

30

$\{1\text{-Mesityl-3-[3-(triethoxysilyl)propyl]imidazol-2-yliden}\}(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ wird unter Argonatmosphäre in 20 ml Heptan gelöst und es werden 1.3 ml (0.85 mmol) 1,7-Octadien und 55 ml CH_2Cl_2 zugegeben. Es wird unter Rückfluß erhitzt und jeweils nach 30 min eine Probe für die Gaschromatographie entnommen.

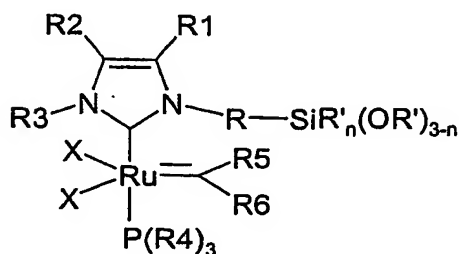
35

GC: Verhältnis 1,7-Octadien:Cyclohexen: 1:13 (30 min), 1:100 (60 min), 1:156 (90 min), 1:198 (120 min), 1:243 (150 min), 1: 301 (180 min).

PATENTANSPRÜCHE

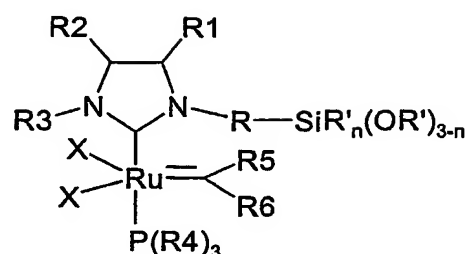
1. Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II)

5



10

(I)



(II)

worin

15

R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr als 30 C-Atomen mit

20

A geradkettiger, verzweigter, gesättigter C₁-C₂₀-Alkylrest, Cycloalkyl oder Cycloalkyl über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebunden mit insgesamt 4 – 30 -C-Atomen, wobei sowohl im Alkyl- als auch im Cycloalkylrest eine CH₂- oder CH-Gruppe durch N, NH, NA, O und/oder S sowie H-Atome durch OA, NA₂ und/oder PA₂ ersetzt sein kann,

25

Ar ein oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthryl, Phenanthryl mit insgesamt nicht mehr als 20 C-Atomen, wobei Substituenten A, Hal, OA, NA₂, PA₂, COOA, COA, CN, CONHA, NO₂, =NH, =O sein können,

30

Het ein ein- oder zweikerniger gesättigter oder ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus mit 1 bis 4 N-, O- und/oder S-Atomen, der unsubstituiert oder ein-, zwei- oder dreifach durch Hal und/oder A, OA, COOA, COA, CN, CONHA, NA₂, PA₂, NO₂, =NH, =O substituiert sein kann mit

35

Hal F, Cl, Br oder I;

R' unabhängig von der Stellung im Molekül A, Ar mit 1 - 12 C-Atomen,

- 5
10
15
20
25
30
35
- R3 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 6 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter aromatischer Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und
- R1 und R2 unabhängig voneinander H, Z, Hal oder A, Ar, AAr, Het, AHet mit 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter aromatischer Kohlenwasserstoff
- R4 A, Ar, AAr mit 1 – 30 C-Atomen
- R5, R6 unabhängig voneinander H, A oder Ar, wobei H-Atome in A oder Ar durch Alkenyl- oder Alkinyllreste substituiert sein können, mit nicht mehr als 30 C-Atomen, mit
- Hal F, Cl, Br oder I,
- Z unabhängig von der Position in R1, R2 und R3 N-, P-, O- oder S-Atome aufweisende funktionelle Gruppen, A oder Ar, und
- X gleich oder verschieden voneinander anionische Liganden, welche jeweils eine Ligandenbindung zu Ru ausbilden und
- n 0, 1, 2
bedeuten.
2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin
- R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, Het, AHet, AHetA mit insgesamt nicht mehr

als 20 C-Atomen

R' unabhängig von der Stellung im Molekül geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C₁-C₇-Alkylrest,

R3 A, Ar, AAr, AArA, Het, AHet, AHetA mit 1 - 18 C-Atomen, worin der nicht an Ar oder Het gebundene Rest A ein unsubstituiertes oder durch eine oder mehrere Gruppen Z substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl ist, und Ar unsubstituierter oder ein ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituierter aromatische Kohlenwasserstoff, und Het gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, welcher ein- oder mehrfach durch eine Gruppe Z substituiert sein kann und

R1 und R2 unabhängig voneinander H, Hal oder geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C₁-C₇-Alkylrest,

R4 A oder Ar mit bis zu 10 C-Atomen

R5 und R6 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 30 C-Atomen

Hal Cl, Br

X Br⁻, Cl⁻, J⁻ und F⁻, Cyanid (CN⁻), Thiocyanid (SCN⁻), Alkoxid, Aryloxid, Alkyl, Aryl, Carboxyl

Z A
und

n 0

bedeuten und A, Ar und Het die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II), worin

R A, Ar, A-Ar, A-Ar-A, mit insgesamt nicht mehr als 20 C-Atomen mit

- 5 A geradkettiger oder verzweigter, gesättigter, C₁-C₁₂-Alkylrest, Cycloalkyl mit 3 – 10 C-Atomen oder über eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebundenes C₄-C₂₀-Cycloalkyl,
Ar ein- oder mehrfach substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl, wobei Substituenten die Bedeutungen von A annehmen können und R insgesamt nicht mehr als 20 C-Atome besitzt,
R' unabhängig von der Stellung im Molekül geradkettiger oder verzweigter gesättigter C₁-C₇-Alkylrest
10 R3 A mit der Bedeutung eines geradkettigen, unverzweigten (linearen), verzweigten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten, oder eines zyklischen gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffrests mit 1 – 18 C-Atomen oder eines
15 aromatischen unsubstituierten oder durch Z = A substituierten Kohlenwasserstoffrests mit 6 bis 18 C-Atomen
R1 und R2 unabhängig voneinander H, Cl, Br, geradkettiger, verzweigter, gesättigter, ein- oder mehrfach ungesättigter C₁-C₇-Alkylrest
20 R4 C₁-C₆-Alkyl, ein C₅-C₈-Cycloalkyl oder ein C₆-C₁₀-Aryl
R5 und R6 C₁-C₆-Alkyl, ein C₅-C₈-Cycloalkyl oder ein C₆-C₁₀-Aryl
X Cl oder Br
Z A
25 n 0
bedeuten und A und Ar die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),
30 worin
R C₁-C₁₂-Alkylen, C₃-C₁₀-Cycloalkylen, bzw. eine oder zwei Alkylgruppe(n) gebundenes C₄-C₂₀-Cycloalkylen, C₆-C₁₄-Arylen, C₇-C₂₀-Alkylarylen
R' Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl,
35 Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl (-C₅H₁₀-), 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl (-C₅H₁₀-), 1-Ethylpropyl (-C₅H₁₀-), Hexyl (-C₆H₁₂-),

- 1- , 2- , 3- oder 4-Methylpentyl (-C₆H₁₂-), 1,1- , 1,2- , 1,3- , 2,2- ,
 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1- oder 2-Ethylbutyl (-C₆H₁₂-),
 1-Ethyl-1-methylpropyl (-C₆H₁₂-), 1-Ethyl-2-methylpropyl (-C₆H₁₂-),
 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl (-C₆H₁₂-), Heptyl, Octyl, Nonyl,
 5 Decyl, Undecyl, Dodecyl, Vinyl, Propenyl, 1,2-Propadienyl, Butenyl,
 Butadienyl, Pentenyl, 1,2-, 1,4-, 1,3-Pentadienyl,
 2,3-Dimethyl-2-butenyl, Hexenyl, 1,5-Hexadienyl,
 2-Methyl-1,3-butadienyl, 2,3-Dimethyl-1,3-butadienyl, Isopentenyl,
 Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl,
 10 Methylcyclopentadienyl, Ethinyl, 1,2-Propinyl, 2-Butinyl,
 1,3-Butadiinyl Pentinyl oder Hexinyl
- R3 Phenyl, Toloyl, 2,6-Dimethylphenyl, Mesityl, 2,6-Diisopropylphenyl,
 2,4,6-Triisopropylphenyl oder Cyclohexyl
- R1 und R2 SO₃H, F, Cl, Hydroxyl, Alkanoyl oder Cycloalkanoyl
- 15 R4 Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl,
 Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl (-C₅H₁₀-), 1,1- , 1,2- oder
 2,2-Dimethylpropyl (-C₅H₁₀-), 1-Ethylpropyl (-C₅H₁₀-),
 Hexyl (-C₆H₁₂-), 1-, 2- , 3- oder 4-Methylpentyl (-C₆H₁₂-), 1,1- , 1,2-,
 1,3- , 2,2- , 2,3- oder 3,3-Dimethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1- oder
 20 2-Ethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1-Ethyl-1-methylpropyl (-C₆H₁₂-),
 1-Ethyl-2-methylpropyl (-C₆H₁₂-), 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl
 (-C₆H₁₂-), Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclopentyl, Cycloheptyl,
 Methylcyclohexyl, Cyclooctyl, Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, o-, m-
 oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder
 25 p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl Naphthyl,
- R5 und R6 Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl,
 tert.-Butyl, Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl (-C₅H₁₀-), 1,1- , 1,2- oder
 2,2-Dimethylpropyl (-C₅H₁₀-), 1-Ethylpropyl (-C₅H₁₀-), Hexyl (-C₆H₁₂-),
 1- , 2- , 3- oder 4-Methylpentyl (-C₆H₁₂-), 1,1- , 1,2- , 1,3- , 2,2- , 2,3-
 oder 3,3-Dimethylbutyl (-C₆H₁₂-), 1- oder 2-Ethylbutyl (-C₆H₁₂-),
 1-Ethyl-1-methylpropyl (-C₆H₁₂-), 1-Ethyl-2-methylpropyl (-C₆H₁₂-),
 1,1,2- oder 1,2,2-Trimethylpropyl (-C₆H₁₂-), Heptyl, Octyl, Nonyl,
 30 Decyl, Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexyl,
 Cyclopentadienyl und Methylcyclopentadienyl, Phenyl, o-, m- oder
 p-Tolyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-,
 m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl, Naphthyl,
- 35

Vinyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl

bedeuten,

wobei X, Z und n die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen annehmen können.

5

5. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),
worin

10

R Methylene, Ethylene, Propylene und Butylene $-C_6H_4-$, $-C_6H_2Me_2-$,
 $-CH_2C_6H_4-$, $-CH_2C_6H_2Me_2-$, $-CH_2C_6H_4CH_2-$, $-CH_2C_6H_2Me_2CH_2-$

R' Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und
tert.-Butyl

15

R3 Phenyl, Toloyl, 2,6-Dimethylphenyl, Mesityl, 2,6-Diisopropylphenyl,
2,4,6-Triisopropylphenyl oder Cyclohexyl

R1 und R2 unabhängig voneinander H, Methoxy, Ethoxy, Propionyl,
Butyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl,
Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl,
Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl oder Octadecanoyl

20

R4 Cyclohexyl, Cyclopentyl, Isopropyl und Phenyl,

R5 und R6 H, Methyl, Phenyl, Vinyl, $-C=CMe_2$ oder $-C=CPh_2$

X Cl oder Br

25

Z A

n 0

bedeuten.

30

6. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der allgemeinen Formeln (I) und (II),
worin

R Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, 2,4-Dimethyl,

R' Ethyl, Methyl

35

R3 Methyl, i-Propyl, t-Butyl, Mesityl, Phenyl, Cyclohexyl,
2,4-(Di-i-propyl)phenyl, 2,4-Dimethylphenyl

R1 und R2 H,

R4 Cyclohexyl, Phenyl

R5 und R6 Phenyl, Cyclohexyl, $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

X Cl, Br

n 0

5

bedeuten.

7. {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 10 {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 15 {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 20 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 25 {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 30 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 35 {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 5 {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 10 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 15 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 20 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 25 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 30 {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- 35 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazol-2-

- yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 5 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 10 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 15 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 20 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 25 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 30 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 35 {1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-

- yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazol-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 5 {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 10 {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 15 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 20 {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 25 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 30 {1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 35 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
5 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
10 {1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
15 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
20 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
25 {1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
30 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
35 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-

- yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Triethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)ethyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
5 {1-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
10 {1-[3-(Triethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(Trimethoxysilyl)butyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
15 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
20 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
25 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(methyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(phenyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
30 {1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(i-propyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
35 {1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-(t-butyl)imidazolin-2-

yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[4-(Trimethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

5

{1-[4-(Triethoxysilyl)benzyl]-3-[2,4-(di-i-propyl)phenyl]imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(mesityl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

10

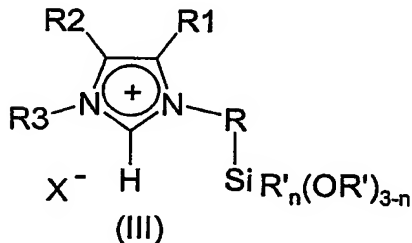
{1-[4-(Trimethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[4-(Triethoxysilyl)-2,4-(dimethyl)phenyl]-3-(cyclohexyl)imidazolin-2-yliden}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

15

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), dadurch gekennzeichnet, dass ein Alkoxysilyl-funktionalisierte Imidazoliumsalz der allgemeinen Formel (III)

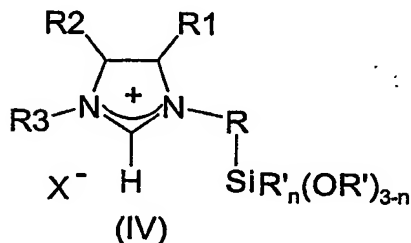
20



25

bzw. ein Alkoxysilyl-funktionalisiertes 4,5-Dihydroimidazolium-Salz der allgemeinen Formel (VI)

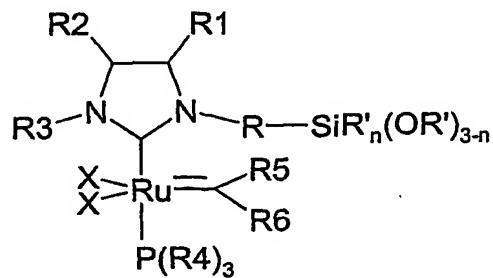
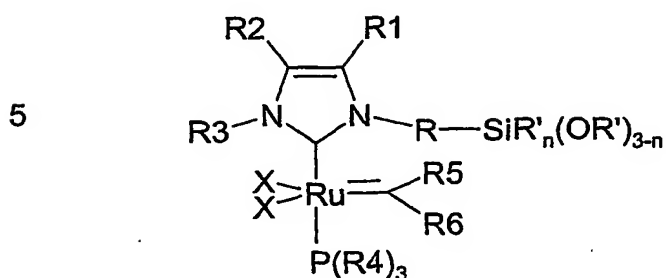
30



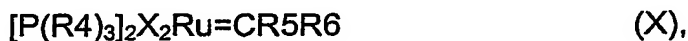
35

worin R, R', R1, R2 und R3 die in den vorhergehenden Ansprüchen gegebenen Bedeutungen annehmen können und X⁻ ein Anion aus der Gruppe F⁻, Cl⁻, Br⁻ und J⁻ sein kann,

entweder direkt zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II)

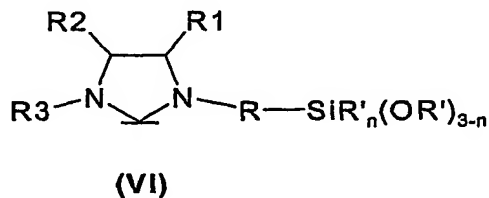
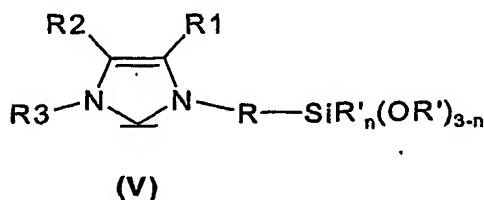


umgesetzt werden, indem die Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) mit einer zur Deprotonierung befähigten Base ausgewählt aus der Gruppe der Metallalkoholate (MOR), der Metallhydride (MH), Metallamide (MNH₂) und/oder Ammoniak in Gegenwart einer Verbindung der allgemeinen Formel (X)



worin R₄, R₅, R₆ und X die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, in einem wasserfreien, inerten, aprotischen, organischen Lösungsmittel umgesetzt werden

oder dass die Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV), gegebenenfalls nach vorheriger Aufreinigung, mit einer Base ausgewählt aus der Gruppe der Metallalkoholate (MOR), Metallhydride (MH), Metallamide (MNH₂), und/oder Ammoniak in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel zu Carbenen der allgemeinen Formeln (V) bzw. (VI),



umgesetzt werden und anschließend in einem wasserfreien, inerten, aprotischen organischen Lösungsmittel mit Verbindungen der allgemeinen Formel (X)



unter Schutzgasatmosphäre zu Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) oder (II) umgesetzt werden.

- 5 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) und (IV), die eingesetzte Base und die Rutheniumverbindung der allgemeinen Formel (X) in einem stöchiometrischen Verhältnis im Bereich von 1 : 1 : 1 bis 1 : 1,5 : 1,5 eingesetzt werden, wobei das Verhältnis der eingesetzten Base zur Rutheniumverbindung voneinander unabhängig ist.
- 10 10. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass KO^tButylat oder KH als Base eingesetzt wird.
- 15 11. Verfahren gemäß der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe oder Ether als Lösungsmittel verwendet werden.
- 20 12. Verfahren gemäß der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reaktion der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) mit einer Rutheniumverbindung der allgemeinen Formel (X) in Gegenwart einer Base ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran oder deren Gemische verwendet wird.
- 25 13. Verfahren gemäß der Ansprüche 8 – 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindungen der allgemeinen Formeln (III) oder (IV) mit einer Rutheniumverbindung der allgemeinen Formel (X) innerhalb von 30 Minuten bis zwei Tagen bei einer Temperatur im Bereich zwischen –78 bis +150°C erfolgt, wobei als Schutzgas Stickstoff oder Argon dient.
- 30 14. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion der Verbindungen der allgemeinen Formel (V) bzw. (VI) mit einer Rutheniumverbindung der allgemeinen Formel (X) in einem Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dekan, Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran durchgeführt wird.
- 35

15. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion von Carbenen der allgemeinen Formeln (V) bzw. (VI) mit Rutheniumverbindungen der allgemeinen Formel (X) in einem stöchiometrischen Verhältnis zwischen 1 : 1 bis 1 : 1,5 erfolgt.

5

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8, 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion innerhalb von 30 Minuten bis zwei Tagen bei einer Temperatur in einem Bereich von -78 bis +100 °C erfolgt.

10

17. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysatoren in der organischen und metallorganischen Synthese.

18. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Ausgangsstoffe zur Herstellung von immobilisierten Katalysatoren für die organische und metallorganische Synthesen.

15

19. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysatoren in C-C-Kupplungsreaktionen, Hydrierungen, Isomerisierungen, Silylierungen und Hydroformylierungen.

20

20. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) als Katalysatoren in Olefinmetathesereaktionen wie der Kreuzmetathese (CM), Ringschlussmetathese (RCM), Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP), azyklische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET) und En-In-Metathese.

25

30

35

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/22 B01J31/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CETINKAYA, BEKIR ET AL: "Synthesis and immobilization of N - heterocyclic carbene complexes of Ru(II): catalytic activity and recyclability for the furan formation" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 184(1-2), 31-38 CODEN: JMCCF2; ISSN: 1381-1169, 2002, XP002300268 Scheme 1	1-7, 17-20
Y	BLECHERT ET AL: "Synthese und Anwendung eines permanent immobilisierten Olefinmetathese-Katalysators" ANGEW. CHEM., vol. 112, 2000, pages 4062-4065, XP002300269 cited in the application Schema 1, 2	1-20

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2004

Date of mailing of the international search report

27/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaes, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/007775

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BUCHMEISER ET AL: "Synthesis of a Silica-based heterogeneous second generation Grubbs catalyst" ADV. SYNTH. CATAL., vol. 344, 2002, pages 712-719, XP002300270 cited in the application Schema 4 -----	1-20

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J31/22 B01J31/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	CETINKAYA, BEKIR ET AL: "Synthesis and immobilization of N - heterocyclic carbene complexes of Ru(II): catalytic activity and recyclability for the furan formation" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 184(1-2), 31-38 CODEN: JMCCF2; ISSN: 1381-1169, 2002, XP002300268 Scheme 1	1-7, 17-20
Y	BLECHERT ET AL: "Synthese und Anwendung eines permanent immobilisierten Olefinmetathese-Katalysators" ANGEW. CHEM., Bd. 112, 2000, Seiten 4062-4065, XP002300269 in der Anmeldung erwähnt Schema 1, 2	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaes, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007775

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>BUCHMEISER ET AL: "Synthesis of a Silica-based heterogeneous second generation Grubbs catalyst" ADV. SYNTH. CATAL., Bd. 344, 2002, Seiten 712-719, XP002300270 in der Anmeldung erwähnt Schema 4</p> <p>-----</p>	1-20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.